

厌氧颗粒污泥对五氯酚(PCP)的吸附、解吸及生物降解

郝丽芳, 周岳溪, 张寒霜(中国环境科学研究院水环境科学研究所, 北京 100012)

摘要: 以未驯化污泥接种的升流式厌氧污泥床反应器可形成降解五氯酚(PCP)的颗粒污泥. 颗粒污泥去除 PCP 的主要机制是生物降解作用, 而不是生物吸附作用. PCP 在颗粒污泥上的吸附和解吸符合 Freundlich 等温方程, 吸附和解吸的 Freundlich 常数 K 、 $1/n$ 分别为 0.7857mg/gSS、0.5079 和 1.1095mg/gSS、0.3782, 部分 PCP 被不可逆吸附. 与其它活或死的生物材料相比, 本试验形成的颗粒污泥对 PCP 吸附量较小. 该方程较准确地表达了 UASB 反应器内厌氧颗粒污泥对 PCP 吸附量的变化规律.

关键词: 五氯酚; 厌氧颗粒污泥; 生物降解; 生物吸附; Freundlich 等温方程

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(1999)01-0005-04

Biosorption, desorption and biodegradation of pentachlorophenol (PCP) by anerobic granular sludge in an upflow anerobic sludge blanket (UASB) reactor. HAO Lirfang, ZHOU Yuexi, ZHANG Hanyu (Institute of Water Environmental Sciences, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*. 1999, 19(1): 5~ 8

Abstract: Granular sludge degrading PCP would be developed in an UASB reactor treating wastewater containing PCP, as the reactor is seeded with unadapted sludge. The sorption isotherm and desorption isotherm of PCP by the granular sludge were determined, and the data fitted to the Freundlich equation. The Freundlich constant K and $1/n$ were 0.7857mg/gSS and 0.5079 ($r^2 = 0.9793$) for the sorption, and 1.1095mg/gSS and 0.3782 ($r^2 = 0.9736$) for desorption, respectively. This indicated that a part of PCP was irreversibly sorbed to the biomass. The sorption capacity by anerobic sludge granules was much weaker than its previously reported sorption by other live or dead biological materials. With empirically determined constants from this study, the Freundlich model can describe the partitioning behavior of PCP in the UASB reactor reasonably well. PCP removal by the granules was due to biodegradation rather than sorption.

Key words: pentachlorophenol; anerobic granular sludge; biodegradation; biosorption; Freundlich isotherm equation

近 10 年来, 利用高效厌氧生物处理工艺(如 UASB 等)处理含五氯酚废水, 探索其工艺运行参数和机理已成为一个热点^[1-3], 认为微生物的还原脱卤可使五氯酚降解^[1-3]. 但是, 此项工作目前仍处于开始阶段, 在国内有关方面的报道则更少. 在这些研究中关于厌氧颗粒污泥对 PCP 的吸附作用和解吸作用考虑甚少. 由于 UASB 反应器内生物量巨大, 有机物在生物污泥上的吸附和解吸很可能对这类化合物的归趋方面有重要作用. 本试验在利用 UASB 反应器成功地培养出降解 PCP 厌氧颗粒污泥的基础上, 研究 PCP 在厌氧颗粒污泥上的吸附和解吸以确定 PCP 去除的主要机制, 同时进一步分析 UASB 反应器处理含 PCP 废水的效能.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验装置 反应器由有机玻璃制成, 内径 9cm, 高 104cm; 上部沉淀区高 31cm, 容积 2.04L; 下部反应区高 72cm (其中锥体部分高 7cm), 容积 4.58L; 总容积 6.62L, 有效容积 6L. 内设三相分离器, 下部为污泥悬浮层和污泥床, 沿反应器高度设有 10 个取样口.

将结构完全相同的 1[#]、2[#] 两套装置置于 35 ± 1℃ 的木制恒温箱内, 其温度由温度控制仪控制; 进水由蠕动泵打入反应器底部; 产生的沼气由湿式气体流量计计量. 其中 2[#] 反应器进水不加 PCP, 培养非降解 PCP 颗粒污泥; 1[#] 反应器进水投

收稿日期: 1998-06-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59578013)

加 PCP, 培养降解 PCP 的颗粒污泥. 除进水 PCP 成份不同外, 两个反应器其它工艺条件均相同. 水力停留时间(HRT)为 24h. 进水碱度由无水 Na_2CO_3 调节, 保持出水 pH 值在 6.5~7.5 之间.

1.1.2 试验用水特性 试验用水为人工模拟配水. 以葡萄糖为碳源, 尿素和磷酸二氢钾分别为氮源和磷源(比例为 COD: N: P= 200: 5: 1). 1[#] 反应器进水中投加定量 PCP.

1.1.3 接种污泥性状及反应器接种 接种污泥取自北京啤酒厂生产性 UASB 装置中的颗粒污泥, 未加任何营养物放置 4 个多月后不经任何处理直接接种, 接种量为 15gVSS/L. 接种时污泥已经解体, 大部分为 0.3mm 以下的细小颗粒. 反应器接种后静置 4d 开始连续进水运行.

1.2 试验方法

1.2.1 降解 PCP 和非降解 PCP 厌氧颗粒污泥的培养 由于接种污泥活性低, 故试验开始时, 1[#] 反应器进水不加 PCP, 待基质去除率达 80% 以上, 产气量明显增大时, 进水中开始投加 PCP. 根据出水中 COD、PCP 浓度和产气情况, 及时递增 COD 负荷、PCP 负荷和水力负荷, 以加速降解 PCP 厌氧颗粒污泥的形成. 2[#] 反应器进水中未加 PCP, 是典型的有机物废水, 污泥很易颗粒化, 形成非降解 PCP 的厌氧颗粒污泥.

1.2.2 厌氧颗粒污泥对 PCP 的吸附和解吸

每个试管注入 10mL 培养基, 其中含有工业葡萄糖 35mg, 磷酸二氢钾 0.66mg, 尿素 1.57mg 及碳酸钠 17.5mg; 在厌氧状态下向各试管中投加 PCP 钠盐储备液, 使 PCP 浓度分别为 1.1、8.2、11.8、17.9、23.1 和 28.9mg/L. 将上述各浓度试管分成 3 组: 第 1 组先用 Na_2S (0.5mM) 还原培养基, 然后用注射器接种 0.5mL 非降解 PCP 的厌氧颗粒污泥; 第 2 组培养基也用 Na_2S 还原, 但不接种颗粒污泥; 第 3 组培养基不用 Na_2S 还原, 也不接种颗粒污泥; 将上述 3 组试管置于摇床上, 在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 100 次/min 条件下培养 14h^[7], 以达到吸附平衡. 对第 1 组试管, 3000r/min 离心 30min, 使泥、水分离, 再测定上清液 PCP 浓度. 然后向试管中污泥注入 1.4mL 培养

基, 混合在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下继续培养 6h 以释放被吸附的 PCP. 培养结束后, 离心分离, 测定上清液 PCP 浓度及各试管的污泥浓度. 对第 2、3 组试管, 3000r/min 离心 20min 后, 测定其中的 PCP 浓度.

1.2.3 反应器内厌氧颗粒污泥对 PCP 吸附量的测定 取 1[#] 反应器上、中、下 3 层污泥, 3000 r/min 离心 30min, 弃上清液; 准确称取湿污泥 2.0g, 加入 1mol/L NaOH 溶液 2.0mL, 乙腈 1.0mL, 摇床振荡 10min 后, 离心; 取上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 供高效液相色谱(HPLC)分析, 测定 PCP 浓度; 同时测定污泥浓度.

1.2.4 高效液相色谱(HPLC)对水样中 PCP 的分析 样品的前处理: 取离心后上清液 1.0mL, 滴加 0.5mL 乙腈, 混合; 3000r/min 下离心 20min, 再经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后上机测定; 测定条件: 流动相为乙腈和 5% 的乙酸水溶液, 两者体积比为 8: 2. 流量 1.0mL/min, 波长 300nm, 保留时间 5.45min.

1.2.5 化学分析项目与分析方法 COD: 采用标准重铬酸钾法测定^[4]; SS 和 VSS 采用重量法测定^[4]; pH 值采用 HORIBA 公司 M-8 型 pH 计测定^[4]; 厌氧污泥的活性^[5]采用最大比产甲烷速率法测定.

2 结果与讨论

2.1 厌氧颗粒污泥对 PCP 的吸附、解吸

PCP 是一种弱有机酸, 它在固液二相间的分配受液相 pH 值、温度和离子强度等的影响^[6]. 由于降解 PCP 颗粒污泥的脱氯代谢十分迅速, 利用此类污泥不可能得出准确的 PCP 吸附或解吸动力学关系. 因此, 必须采用非降解 PCP 的厌氧颗粒污泥即 2[#] 反应器形成的降解葡萄糖颗粒污泥进行吸附试验, 通过考察 2[#] 反应器内的颗粒污泥对 PCP 的吸附、解吸特性, 确定厌氧反应器内因污泥的理化作用所引起的溶液中 PCP 浓度减少的可能性. 为使结果与反应器内的情况有可比性, 本试验选用与反应器模拟废水相同的溶液作为吸附、解吸介质, 试验的工况与反应器的工况相似 (pH= 6.5~7.5, 温度 $35 \pm 1^\circ\text{C}$). 试验

结果见图 1. 从图 1 中可以看出, 厌氧颗粒污泥对 PCP 的生物吸附和解吸符合 Freundlich 等温方程:

吸附等温线: $X/M = 0.7857Ce^{0.5079}$ ($R^2 = 0.9792$)
解吸等温线: $X/M = 1.1095Ce^{0.3782}$ ($R^2 = 0.9738$)

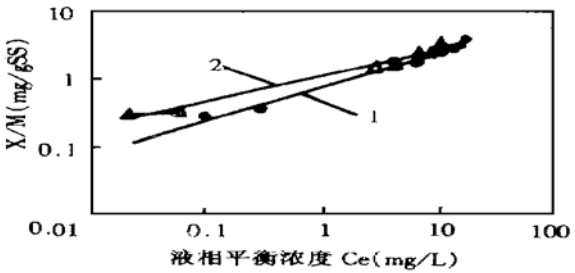


图 1 厌氧颗粒污泥对 PCP 的 Freundlich 吸附和解吸等温线

Fig. 1 Freundlich sorption and desorption isotherm for PCP by anerobic granular sludge

1. 吸附等温线 2. 解吸等温线

吸附和解吸的 Freundlich 常数 K 、 $1/n$ 分别为 0.7857mg/ gSS、0.5079 和 1.1095mg/ gSS、0.3782. 吸附和解吸等温线不同, 因此部分 PCP 被颗粒污泥不可逆吸附. 另外, HPLC 检测 PCP 时未检测到其它氯酚类化合物, 说明吸附和解吸之间的差异不是由于 PCP 的转化所造成.

第 2、3 组试管培养 14 h 后, PCP 浓度无变化. 说明培养基内不含有降解 PCP 的成份.

表 1 各种生物材料对 PCP 吸附作用的比较

Table 1 The compare of sorption constants

吸 附 剂 (活或死)	温 度 (℃)	参 数 K	参 数 1/n	文 献 序号
无根酒曲菌(Rhizopus arrhizus)				
(活)	20	32.1	0.56	[8]
(死)	20	28.8	0.90	[7]
好氧活性污泥				
(活)	20	85.1	0.60	[8]
(死)	20	10.1	0.80	[7]
厌氧颗粒污泥				
(活)	28	1.15	0.47	[3]
(活)	35	0.7855	0.5018*	

注: * 本试验

但是, 如表 1 所示, 与好氧污泥对 PCP 的吸附作用相比, 本试验的吸附量较小. 其原因可能是微生物对物质的吸附与其膜脂有关, 不同的脂

类具有不同的吸附性. 虽然好氧与厌氧微生物的膜脂总量相差不多, 但这两类微生物的膜脂成份却有着本质差别. 另外, 造成这种差异的原因还与试验条件及污泥的种类有关.

2.2 UASB 反应器运作效能的分析

在实际反应器中, 由于厌氧颗粒污泥对 PCP 的降解作用, 不可能使反应器内固液两相之间达到真正的平衡, 但利用相似条件下培养的非降解 PCP 的颗粒污泥所建立的 Freundlich 模型仍较好地预测了反应器内污泥对 PCP 的吸附情况. 假设降解 PCP 的颗粒污泥和降解葡萄糖的颗粒污泥对 PCP 的吸附和脱附作用相同, 当反应器内 PCP 浓度为 0.5mg/L 时, lg(SS) 厌氧颗粒污泥靠吸附作用去除 PCP 的量为 0.55mg, 即反应器内平衡浓度为 0.5mg/L 时, UASB 反应器内污泥(约 260gSS) 只能吸附 143.5mgPCP; 但按 PCP 去除量计算, 到投加 PCP 后的第 23d, 投入反应器的 PCP 约为 156mg, 两者对比表明, 此时厌氧颗粒污泥已开始降解 PCP. 进一步分析可以发现, 运行到第 150d 时, 进水 PCP 浓度为 8mg/L, PCP 的去除率大于 80%. 如按 80% 计算, 则反应器的颗粒污泥去除 PCP 的量约 40~ 42mg/d, 远大于反应器内相应浓度时的 PCP 吸附量, 也就是说, 厌氧颗粒污泥去除 PCP 主要机制是生物降解而不是生物吸附作用.

2.3 反应器内厌氧颗粒污泥对 PCP 吸附量的实测值与预测值的比较

表 2 UASB 反应器内厌氧颗粒污泥吸附 PCP 量的实测值和预测值

Table 2 The calculated capacity and determined capacity of sorption of PCP by anerobic granular sludge in UASB reactor

PCP 平衡浓度 (mg/L)	实测吸附总量 (mg)	预测吸附总量 (mg)	误差 (%)
0.4	125.7	133.9	6.1
1.0	221.1	212.1	4.2
1.65	317.2	313.1	1.3

表 2 是在 UASB 反应器运行过程中, 不同出水 PCP 浓度时反应器内厌氧颗粒污泥上 PCP 的吸附量的实测值与利用 Freundlich 吸附方程的

预测值的比较. 由表 2 可知, Freundlich 等温方程可以较准确地预测 UASB 反应器内厌氧颗粒污泥对 PCP 吸附量的变化规律.

3 结论

3.1 UASB 反应器内厌氧颗粒污泥去除 PCP 的主要机制是生物降解作用, 不是生物吸附作用.

3.2 UASB 反应器内厌氧颗粒污泥对 PCP 的吸附符合 Freundlich 等温方程, 吸附是部分不可逆的. 该方程较准确地表达了 UASB 反应器内厌氧颗粒污泥对 PCP 吸附量的变化规律. 与好氧活性污泥相比, 厌氧颗粒污泥对 PCP 的吸附量较小.

参考文献:

- [1] Nicholson D K, S L Woods, J D Istok, *et al.* Reductive dechlorination of chlorophenols by a pentachlorophenol acclimated methanogenic consortium [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1992, 58(8): 2280-2286.
- [2] Frank O Bryant, Dorothy D Hale, John E Rogers. Regiospecific dechlorination of pentachlorophenol by dichlorophenol adapted Microorganisms in freshwater, anaerobic sediment

slurries [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1991, 57: 2293-2301.

- [3] Weimin Wu, Larshmi Bhatnagar, J Gregory Zeikus. Performance of anaerobic granules for degradation of Pentachlorophenol [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1993, 59(2): 389-397.
- [4] 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆等. 水与废水检测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [5] 吴唯民, 胡纪萃. 厌氧污泥的最大比产甲烷速率的间歇试验测定法 [J]. 中国给水排水, 1985, 1(4): 30-36.
- [6] Lee L S, P C Rao, P N Kadir Kizza, *et al.* Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water system [J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 655-681.
- [7] Bell J P, Tsezos M. Removal of hazardous organic pollutants by adsorption on microbial biomass [J]. Was. Sci. Technol., 1987, 19: 409-416.
- [8] Tsezos M, Bell J P. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass [J]. Wat. Res., 1989, 23: 561-568.

作者简介: 郝丽芳 (1965-), 女, 河北安国人, 中国环境科学研究院工程师. 主要从事污水的微生物处理等工作. 曾获安徽省科技进步二等奖. 参加过国家“七五”、“八五”科技攻关项目. 发表论文及著作 10 余篇.